

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176578

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 169/00				
// (C 1 0 M 169/00				
107: 02				
105: 18				
115: 08				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-324506	(71) 出願人	000102692 エヌティエヌ株式会社 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月27日	(72) 発明者	南 政美 桑名市藤が丘5丁目605番地
		(72) 発明者	佐藤 則秀 三重県桑名郡多度町大字上之郷110番地
		(74) 代理人	弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 転がり軸受封入用グリース組成物

(57) 【要約】

【目的】 転がり軸受封入用グリースを、高温耐久性（長寿命性）に極めて優れた性質を有し、しかも冷時異音の発生を抑えて高温から低温まで広い温度範囲に亘って密封軸受の静粛性を保ち、防錆性を発揮するものとする。

【構成】 ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油を0.2～0.8：0.2～0.8の重量比で配合した基油に、増稠剤としてジイソシアネートとモノアミンを反応させて得られる脂環族ジウレア化合物を5～40重量%を配合し、極圧剤として、ジチオリン酸塩を必須成分とし、ジチオカルバミン酸塩もしくはリン酸エステルのそれぞれ単独または両者混合したものを添加した転がり軸受封入用グリースとする。または、前記極圧剤に代えて、ジチオリン酸亜鉛、ジチオリン酸モリブデンおよびジチオリン酸鉛から選ばれる2種以上のジチオリン酸塩を添加したグリースとする。さらには、防錆剤としてスルホン酸塩及びエステル化合物を配合した軸受封入用グリース組成物とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油を0.2～0.8:0.2～0.8の重量比で配合した基油に、増潤剤として脂環族ジウレア化合物を5～40重量%を配合すると共に、極圧剤として、ジチオリン酸塩を必須成分とし、さらにジチオカルバミン酸塩もしくはリン酸エステルのそれぞれ単独または両者混合したものを添加してなる転がり軸受封入用グリース組成物。

【請求項2】 ジチオカルバミン酸塩が、ジチオカルバミン酸亜鉛またはジチオカルバミン酸モリブデンである請求項1記載の転がり軸受封入用グリース組成物。

【請求項3】 ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油を0.2～0.8:0.2～0.8の重量比で配合した基油に、増潤剤として脂環族ジウレア化合物を5～40重量%を配合すると共に、極圧剤としてジチオリン酸亜鉛、ジチオリン酸モリブデンおよびジチオリン酸鉛から選ばれる2種以上のジチオリン酸塩を添加してなる転がり軸受封入用グリース組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の軸受封入用グリースに防錆剤を添加してなる転がり軸受封入用グリース組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、自動車用のアイドラー、テンションプーリー等の電装部品その他の補機用の密封転がり軸受を潤滑する転がり軸受封入用グリース組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自動車の小型化、軽量化の要求に伴い、その電装部品や補機部品の小型化、軽量化が図られているが、その一方で、装置の性能自体には高出力・高効率化の要求が増大し、小型化の要求に伴って生じる出力の低下を高速回転することで補う手法が採られている。

【0003】具体的には、回転軸に駆動力を伝達するプーリーをできるだけ小型化すること、および伝達効率の低下を防ぐために、プーリーに伝導ベルトの係合溝を多数連成し、更にベルトのテンションを高くする等の手段が採用されている。その為、プーリーを支持する軸受は、高速回転しかつ高荷重が加わることになる。

【0004】上記したグリース封入軸受においては、軸受自体の疲労による寿命より、潤滑性能の劣化によるグリースの寿命の方が短く、そのため、このような電装部品および補機用軸受に使用されていた従来のグリースは、主に高温耐久性の良いものが選ばれ、その組成は例えば基油として鉱油、合成炭化水素、ポリオールエステル油、アルキルジフェニルエーテル油、シリコーン油、フッ素油を用い、増潤剤としてリチウム石鹸、リチウムコンプレックス、ポリウレア、フッ素樹脂を用いたもの

であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記高温耐久性のあるグリースは密封軸受に封入すると、寒冷地での低温下の始動時に異音（以下、冷時異音という。）が発生し、静粛性を保つことができないという問題点がある。

【0006】また、自動車用の軸受内には泥水等の水分が浸入し易いため、軸受内部の防錆性を考慮する必要もある。

【0007】また、本願の出願人は、先の出願に係る特開平5-140576において、ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油を0.5～0.9:0.1～0.5の重量比で配合した基油に、増潤剤として脂環族ジウレア化合物を5～40重量%を配合した軸受封入用のグリース組成物が開示したが、このものには高温耐久性の点でさらに改良されるべき余地があった。

【0008】そこで、この発明は、高温耐久性（長寿命性）に極めて優れた性質を有し、しかも冷時異音の発生を抑えて高温から低温まで広い温度範囲に亘って密封軸受の静粛性を保つと共に、軸受の防錆性をも考慮したグリースとすることを課題としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、この発明においては、ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油を0.2～0.8:0.2～0.8の重量比で配合した基油に、増潤剤として脂環族ジウレア化合物を5～40重量%を配合すると共に、極圧剤として、ジチオリン酸塩を必須成分とし、さらにジチオカルバミン酸塩もしくはリン酸エステルのそれぞれ単独または両者混合したものを添加した転がり軸受封入用グリース組成物としたのである。

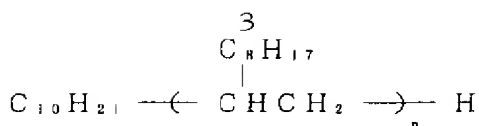
【0010】または、ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油を0.2～0.8:0.2～0.8の重量比で配合した基油に、増潤剤として脂環族ジウレア化合物を5～40重量%を配合すると共に、極圧剤としてジチオリン酸亜鉛、ジチオリン酸モリブデンおよびジチオリン酸鉛から選ばれる2種以上のジチオリン酸塩を添加した転がり軸受封入用グリース組成物としたのである。

【0011】また、上記の転がり軸受封入用グリースに防錆剤を添加した転がり軸受封入用グリース組成物としたのである。

【0012】この発明に用いるポリ $\alpha$ オレフィン油は、 $\alpha$ オレフィンを低重合し、その末端二重結合に水素を添加した構造であり、下記の化1の式に示すものを例示することができる。

## 【0013】

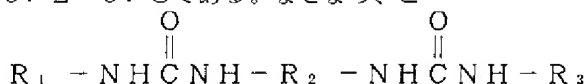
## 【化1】



(式中、nは1～6)

【0014】また、この発明に用いるアルキルジフェニルエーテル油は、ジフェニルエーテル1モルと炭素数10～22のαオレフィン1～3モルの付加反応によって得られるものであるが、αオレフィンの炭素数および使用モル数によってその性状は異なる。

【0015】この発明の基油におけるポリαオレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油との配合重量比は、0.2～0.8：0.2～0.8である。なぜなら、こ\*



(式中、R<sub>2</sub>は炭素数7～13の芳香族炭化水素基、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>はシクロヘキシル基または炭素数8～20のアルキル基を示し、R<sub>1</sub>またはR<sub>3</sub>の少なくとも一方がシクロヘキシル基)

【0018】化2の式におけるR<sub>1</sub>を形成するジイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどが挙げられる。化2の式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>を形成するモノアミンとしてはシクロヘキシルアミン、ステアシルアミン、セチルアミン、ラウリルアミンなどが挙げられる。

【0019】このような脂環族ジウレア化合物の前記基油に対する添加量は、5～40重量%である。なぜなら、5重量%未満の少量のジウレア化合物を添加して得たグリースは、粘性の乏しい液状となり、40重量%を越える多量では固体状となって、軸受封入用グリースの性状として不適となるからである。

【0020】この発明では、低温条件でのグリースの潤滑性能を考慮して、前述のように基油粘度を極力小さくし、高温耐久性、すなわち耐熱時のグリース寿命を改良するために、通常、高荷重の摩擦面での油膜破壊を防止する所定の極圧剤を採用することによって補っている。

【0021】この場合に有効な所定の極圧剤として、ジチオリン酸塩を必須成分とし、さらにジチオカルバミン酸塩もしくはリン酸エステルのそれぞれ単独または両者混合したものか、またはジチオリン酸亜鉛、ジチオリン酸モリブデンおよびジチオリン酸鉛から選ばれる2種以上のジチオリン酸塩を採用する。

【0022】ジチオリン酸塩またはジチオカルバミン酸塩の塩としては、いずれも亜鉛、モリブデンまたは鉛を採用できる。具体的には、いずれも炭素鎖としてアルキル基またはアリル基をもった、ジチオリン酸亜鉛（ジンクジチオフォスフェイト、以下、Zn-DTPと略記する。）、ジチオリン酸モリブデン（モリブデンジチオフォスフェイト、以下、Mo-DTPと略記する。）、ジチオリン酸鉛（以下、Pb-DTPと略記する。）、ジ※50

4

\*のような範囲であれば、基油粘度（例えば、40℃での動粘度：cSt）がほぼ58cSt前後（55～60cSt）といった小さい値を示して好ましく、ポリαオレフィン油が上記範囲未満では、低温下での所期した性能が劣るようになり、また上記範囲を越えると、耐熱性が充分に得られなくなって好ましくないからである。

【0016】つぎに、この発明において増潤剤として使用される脂環族ジウレア化合物は、下記の化2の式で示されるものであり、このものはジイソシアネートとモノアミンの反応によって得られる。

【0017】

【化2】

20※チオカルバミン酸亜鉛（ジンクジチオカーバメート、以下、Zn-DTCと略記する。）、ジチオカルバミン酸モリブデン（モリブデンジチオカーバメート、以下、Mo-DTCと略記する。）が例示できる。

【0023】また、この発明で用いる通常、極圧剤として用いられるリン酸エステルは、リン酸トリクレジル（以下、TCPと略記する。）、トリフェニルフォスフェイトであり、これらはトルエンまたはベンゼンを出発材料として合成される周知の合成化合物である。

30【0024】以上述べた各種の極圧剤は、グリース組成物の全体量の0.1～10重量%程度配合して好ましい結果を得ている。

【0025】次に、この発明に用いる防錆剤としては、スルホン酸塩とエステル化合物を併用して好ましい結果を得ている。錆止め性に優れたスルホン酸塩の具体例としては、アンモニウムスルホネート、バリウムスルホネートなどが挙げられる。前記したエステル化合物としては、コハク酸ハーフエステルが挙げられる。これら防錆剤の添加量は、通常、0.1～5重量%程度が効率的で好ましい。

40【0026】

【作用】この発明の転がり軸受封入用グリース組成物は、その基油をアルキルジフェニルエーテル油とポリαオレフィン油を所定の割合で配合した混成油とすることで基油粘度が小さくなって、低温条件での潤滑性に優れ、かつ耐熱性についても優れた基油となる。また、このような基油に添加される増潤剤として、熱安定性、酸化安定性、付着性が、リチウム石鹸やナトリウム石鹸などの金属石鹸より優れた脂環族ジウレア化合物を使用し、さらに、所定の極圧剤を添加したことによって耐熱性が充分に向上し、高温で長寿命のグリースになる。

【0027】また、上記組成物に対してスルホン酸塩及びエステル化合物を添加して防錆性が顕著である。

【0028】

【実施例】

〔実施例1および2〕ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油の混成油からなる基油を表1に示す配合割合で調製し、1molの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを表1に示す基油（重量%）の半量に溶かした液に、残りの半量の基油に2molのモノアミン（シクロヘキシルアミン）を溶かして攪拌しながら加えた後、100～120℃で30分間攪拌を続けて反応させて脂環族ジウレア化合物を基油中に生成させるようにして配合した。

【0029】このグリースに、酸化防止剤としてフェノチアジンを0.5重量%を加えて100～120℃で10分間攪拌し、その後冷却して、表1に示す極圧剤および防錆剤の所定量をそれぞれ添加混合してから、三本ロールで均質化してグリースを得た。

【0030】このグリースの稠度、滴点、高温耐久試験、冷時異音の測定および錆防止性試験を行ない、その結果を表1に併記した。

【0031】①稠度：JIS K2220 5.3により測定した。

【0032】②滴点：グリースが融解して自重で落下し始める温度（℃）をグリース類滴点試験方法JIS K2220 5.4により測定した。

【0033】③高温耐久試験：軸受6204にグリース

を封入し、鉄製の非接触型シールを両側面に備え付け、これを軸受運転装置に装着し、雰囲気温度を150℃に保ち、ラジアル荷重67N、アキシャル荷重67Nの条件下毎分10000回転の速度で内輪を回転し、軸受内グリースが劣化したことによって軸受の回転トルクが過大になり、この主軸の回転を駆動している電動機の入力電流が制限電流を超過して電動機が停止するまでの時間を寿命とした。

【0034】④冷時異音測定：軸受6203にグリースを封入し、ゴム製の接触シールを両側面に備え付け、その軸受をハウジングにセットし、それを-40℃の低温槽に入れ、充分冷却させた後、室温に設置された軸受装置に取り付け、アキシャル荷重1.96Nの条件下で毎分2000回転の速度で内輪を回転させ、聴覚による異常音（冷時異音）の発生の有無を調べた。

【0035】⑤防錆試験：ASTM D 1743の錆試験法をさらに厳しくした方法を採用した。すなわち、円錐ころ軸受30204に、試料グリースを1.9～2.1g封入して、アキシャル荷重を98N加えて毎分1800回転で1分間慣らし運転した。次に、1%食塩水中に10秒間浸漬した。この軸受をデシケータに入れて40℃で48時間放置した後、発錆状況を調べた。発錆状況は外輪レースを周方向に32等分し、これらのうち錆のあった区間を数え、n=4回の平均を錆評点とした。

【0036】

【表1】

材料 または試験項目		番 号			
		1	2	3	
基油組成重量比	ポリ $\alpha$ オレフィン油 (重量比)	0.2	0.2	0.2	
	アルキルジフェニル エーテル油 (重量比)	0.8	0.8	0.8	
	40℃での動粘度 (cSt)	58.1	58.1	58.1	
配  合  割  合  (重量%)	基 油		87.5	87.5	87.5
	増稠剤 (脂環族カルバ)		10	10	15
	酸化防止剤 (フェナチン)		0.5	0.5	0.5
	極 圧 剤	Mo-DTP	0.5	0.5	0.5
		Zn-DTP	—	0.5	—
		Mo-DTC	—	—	0.5
	リン酸エステル (TCP)		0.5	—	—
	防 錆 剤	アゾニウムスルホネート	0.5	0.5	0.5
		カルバ酸ハーフエステル	0.5	0.5	0.5
稠 度		290	290	288	
滴 点 (℃)		255	252	258	
高温耐久試験 寿命時間;h		>4000	>4000	>4000	
冷時異音発生の有無		無	無	無	
錆防止試験(n=4)での錆評点		2	0	1	

【0037】〔比較例1～3〕表2に示すように、前記所定の配合割合を越え、ポリ $\alpha$ オレフィン油(90重量%)とアルキルジフェニルエーテル(10重量%)を混合したものを基油とし、増稠剤に脂環族ジウレアを用いたグリースを比較例1とした。ポリ $\alpha$ -オレフィン油(80重量%)とアルキルジフェニルエーテル油(20重量%)を混合したものを基油とし、増稠剤に芳香族ジ\*

\*ウレアを採用したグリースを比較例2とした。また、増稠剤に芳香族ジウレアを採用し、基油をアルキルジフェニルエーテル油の単独成分としたグリースを比較例3として、実施例と全く同様の試験①～⑤を行い、その結果を表2中に併記した。

【0038】

【表2】

材料 または試験項目		番 号		
		1	2	3
基 油 組 成 重 量 比	ポリ $\alpha$ オレフィン油 (重量比)	0.9	0.2	0
	アルキルジフェニル エーテル油 (重量比)	0.1	0.8	1
	40℃の動粘度 (cSt)	52.5	72.3	123.0
配 合 割 合 (重 量 %)	基 油	77.5	74.5	74.5
	増 稠 剤	脂環族ジウレア		
		20	—	—
	防 錆 剤	芳香族ジウレア		
		—	23	23
	酸化防止剤 (フェナチン)		0.5	0.5
	Mo-DTP		0.5	0.5
	リン酸エステル (TCP)		0.5	0.5
防 錆 剤	アモニウムスルホネート		0.5	0.5
	コハク酸ヘプタエステル		0.5	0.5
稠 度		275	300	260
滴 点 (°C)		>260	240	>260
高温耐久試験 寿命時間:h		560	2100	>4000
冷時異音発生の有無		無	有	有
錆防止試験(n=4)の錆評点		0	1	1

【0039】〔比較例4～6〕表3に示すように、実地例1と全く同じ基油、増稠剤を用い、同じ酸化防止剤を添加したグリースに、ジチオリン酸モリブデン(Mo-DTP)、ジチオカルバミン酸モリブデン(Mo-DTC)、リン酸トリクレジル(TCP)の中から、いずれか1つのみを1重量%添加したグリースを比較例4～6\*

\*とした。

【0040】これらに対して、実施例と全く同様の試験①～⑤を行い、その結果を表3中に併記した。

【0041】

【表3】

1 1

1 2

材料 または試験項目		番 号	比 較		例
			4	5	6
基油組成重量比	ポリ $\alpha$ オレフィン油 (重量比)		0.2	0.2	0.2
	アルキルジフェニル エーテル油 (重量比)		0.8	0.8	0.8
	40℃での動粘度 (cSt)		58.1	58.1	58.1
配 合 割 合  (重量%)	基 油		87.5	87.5	87.5
	増稠剤 (脂環族ポリ)		10	10	10
	酸化防止剤 (フェナチン)		0.5	0.5	0.5
	極 圧 剤	Mo-DTP	1.0	—	—
		Mo-DTC	—	1.0	—
	リン酸エステル (TCP)		—	—	1.0
	防 錆 剤	アモニウムスルホネート	0.5	0.5	0.5
		コハク酸ハーフエステル	0.5	0.5	0.5
稠 度			282	283	290
滴 点 (°C)			255	256	253
高温耐久試験 寿命時間:h			1560	1780	1350
冷時異音発生の有無			無	無	無
錆防止試験(n=4)での錆評点			1	1	1

【0042】〔比較例7～9〕表4に示すように、実地例1と全く同じ基油、増稠剤を用い、同じ酸化防止剤と同じ極圧剤を添加したグリースに、それぞれアンモニウムスルホネート、バリウムスルホネートまたはコハク酸ハーフエステルのいずれかを1重量%添加したグリース\*

\*を比較例7～9とした。

【0043】これらに対して、実施例と全く同様の試験①～⑤を行い、その結果を表4中に併記した。

【0044】

【表4】

13		14		
材料 または試験項目	番 号	比 較 例		
		7	8	9
基 油 組 成 重 量 比	ポリ $\alpha$ オレフィン油 (重量比)	0.2	0.2	0.2
	アルキルジフェニル エーテル油 (重量比)	0.8	0.8	0.8
	40°Cでの動粘度 (cSt)	58.1	58.1	58.1
配 合 割 合 ( 重 量 %)	基 油	87.5	87.5	87.5
	増稠剤 (脂環族ジウレア)	10	10	10
	酸化防止剤 (フェチアツ)	0.5	0.5	0.5
	極圧剤: Mo-DTP	0.5	0.5	0.5
	リン酸エステル (TCP)	0.5	0.5	0.5
	防 錆 剤	—	—	—
	アゾニウムスルホネート	1.0	—	—
	バクウムスルホネート	—	—	1.0
	コハク酸 $\alpha$ -フェニル	—	1.0	—
稠 度		278	276	276
滴 点 (°C)		256	258	256
高温耐久試験 寿命時間:h		960	1120	480
冷時異音発生の有無		無	無	無
錆防止試験(n=4)での錆評点		18	28	2

【0045】表2の試験結果から明らかなように、ポリ $\alpha$ オレフィン油とアルキルジフェニルエーテル油の配合割合が、前記所定の範囲外の比較例1と比較例3は、高温耐久性に劣るか、または冷時異音が発生した。比較例2は、基油組成は所定の範囲内であるが、増稠剤に芳香族ジウレアを用いており、冷時異音が発生した。

【0046】表3の結果から明らかなように、極圧剤として、DTP、DTCまたはリン酸エステルのいずれか1種のみを配合した比較例4～6は、いずれも高温耐久性が十分に改善できなかった。

【0047】表4の結果から明らかなように、防錆剤としてスルホネート塩またはエステル化合物のいずれか1種のみを採用した比較例7～9は、防錆性に劣っているか、または防錆性を満足しても高温耐久性に劣っていた。

【0048】一方、表1の結果からも明らかなように、基油組成を所定配合割合とし、増稠剤として脂環族ジウレア化合物を用い、さらに極圧剤の所定の添加条件を満

\* 足する実施例1～3は、いずれも高温耐久性が4000時間以上であるという優れた性質を示し、さらに冷時異音の発生もなかった。

【0049】また、これら実施例は、スルホン酸塩とエステル化合物を併用することによって、前記優れた高温耐久性を低下させることなく、顕著な防錆効果を奏するものであった。

【0050】

【効果】この発明は、以上説明したように、基油としてアルキルジフェニルエーテル油とポリ $\alpha$ オレフィン油を所定の割合で配合し粘度を極力小さくした混成基油を採用し、かつ増稠剤として耐熱性に優れた脂環族ジウレア化合物を使用し、さらに、所定の極圧剤を採用した転がり軸受封入用グリースとしたので、高温耐久性（長寿命性）に極めて優れた性質を有し、しかも冷時異音の発生を抑えて、高温から低温まで広い温度範囲に亘って密封軸受の静粛性を保つことができグリースとなる利点がある。



15

16

【0051】また、このようなグリースに防錆剤を添加したものは、上記利点に加えて防錆性も顕著に現れるので、このようなグリースを封入した転がり軸受の長寿命

化に大きく貢献でき、産業上の利用価値が極めて高いものであるといえる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 137:10				
135:18)				
C 1 0 N 30:08				
30:12				
40:02				
50:10				